



黄鉄鋼のpHによる浮遊性の変化に関する基礎的研究

著者	蔡 敏行
号	315
発行年	1971
URL	http://hdl.handle.net/10097/9051

氏 名（本籍）	蔡 敏 行 （中国）
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 1 5 号
学位授与年月日	昭和 4 6 年 1 0 月 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 資源工学専攻
学 位 論 文 題 目	黄鉄鉱の pH による浮遊性の変化に関する基礎的研究
論文審査委員	(主 査) 教授 下飯坂潤三 教授 白井進之助 教授 油井 敬夫 教授 玉井 康勝 教授 末高 治

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

硫化鉱物鉱床において、黄鉄鉱はもっとも普遍的に賦存している鉱物の 1 つである。複雑硫化鉱の浮選分離において、黄鉄鉱の存在量の多少はその分離成績を著しく左右すると云われているが、その理由については結晶性の相違あるいは酸化の程度により黄鉄鉱がさまざまな浮遊性を示すこと、あるいは黄鉄鉱の存在により他の硫化鉱物の酸化を促進し、それらの鉱物の浮遊性に影響を与えることなどが指摘されているにすぎず、明らかな見解は得られていない。したがって硫化鉱物浮選における黄鉄鉱の挙動を詳細に検討することは重要なことと考えられる。

硫化鉱物の浮選においてパルプの pH は、パルプ中の浮選剤イオンの組成、鉱物表面の酸化現

象を規定し、これら現象と相まって、浮選剤の吸着現象に多大の影響を及ぼすもっとも重要な因子と考えられている。

黄鉄鉱浮選の基礎的研究は古くから多く行なわれているが、その多くは結晶性あるいは酸化現象等に注目したもので、pH の広い範囲にわたり浮遊性の変化を追求した系統的研究は殆んど見当たらない。

以上の観点から、本研究は黄鉄鉱浮選の基礎的研究として、自然浮遊性、ザンセートを捕収剤とした場合の浮遊性およびアルキル硫酸塩あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩を捕収剤とした場合の浮遊性について pH を因子として取り上げて検討を行なったものである。本論文は 6 章より構成されている。

第 2 章 黄鉄鉱の pH による自然浮遊性の変化

— 低 pH における酸化を利用した黄鉄鉱の浮選 —

本章では捕収剤を添加しない時の浮遊性、すなわち自然浮遊性の pH による変化、特に低 pH 溶液における黄鉄鉱の酸化現象ならびにそれと浮遊性との関連性について検討した。

低 pH 領域では黄鉄鉱が酸化されると表面に単体硫黄を生成するが、その生成量は pH の低下とともに増大すること、および反応温度が高いときに、その傾向が著しいことを見出した。一方、黄鉄鉱の自然浮遊性は、pH が 4 より低くなるにつれて急激に増大し、pH 3 以下では起泡剤を添加するだけで、捕収剤を添加しなくとも完全に黄鉄鉱が浮遊することを認め、低 pH における黄鉄鉱の浮遊性の増大は単体硫黄による黄鉄鉱表面の疎水性化に基因することを推察した。

また、単体硫黄の生成反応は対数法則にしたがうことを認め、それは金属の浸蝕反応において見られるように、生成物の膜に切目の発生と消失が繰り返されて、単体硫黄の生成反応が進行するものと推察した。

第 3 章 ザンセートを捕収剤として使用するときの pH による黄鉄鉱の浮遊性の変化

前章においては、黄鉄鉱は酸性ないし強酸性側にのみ自然浮遊性を示し、中性からアルカリ性にはその自然浮遊性が得られないことを示した。本章では捕収剤としてザンセートを用いたときの pH による黄鉄鉱の浮遊性の変化、特に高い pH 領域における浮遊性の喪失を調べ、さらにその際 pH 調節剤として使用される水酸化カルシウムの抑制機構についても検討を加えた。

黄鉄鉱の浮遊性は、捕収剤としてザンセートを使用することにより、比較的高い pH 領域まで得られるようになるが、pH が高くなると漸次その浮遊性は減少してくること、さらに pH 調節剤として水酸化ナトリウムを用いたときよりも水酸化カルシウムを使用したときに、浮遊する

領域はより低い pH 側にせばまってくることを確認した。水酸化ナトリウムで pH 調整したときの浮遊性の減少は OH^- イオンによるザンセート吸着量の減少にもとづくものと解釈されるが、水酸化カルシウムで pH 調整したときは、ザンセート吸着量の減少が水酸化ナトリウムで pH 調整したときのそれと全く同じであること、 Ca^{2+} イオンの吸着量が、浮遊性の減少が認められるアルカリ pH 領域において急激に増加し、そのような pH 領域において、黄鉄鉱表面のジータ電位が負から正に逆転すること、また、水酸化物の溶解度が Ca^{2+} イオンより小さく、炭酸塩、硫酸塩のそれが、 Ca^{2+} イオンより大である Mg^{2+} イオンは、 Ca^{2+} イオンよりも低い pH 領域で強い抑制作用を示すことなどから、水酸化カルシウムの抑制作用は、 OH^- イオンによるザンセート吸着量の減少と相まって、 OH^- イオンを媒介とした黄鉄鉱表面への Ca^{2+} イオンの吸着による親水性化に主な原因があると推論した。

また、黄鉄鉱に対する Ca^{2+} イオンの吸着はザンセートの存在によって影響されず、したがってザンセートと Ca^{2+} イオンの吸着にもとづき黄鉄鉱表面は疎水性の部分と親水性の部分とがあり、浮遊するか否かはこれら両者のバランスによるものと推察した。

第 4 章 アルキル硫酸塩あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩を捕収剤として使用するときの黄鉄鉱の pH による浮遊性の変化

本章においては、従来非硫化鉱物浮選の捕収剤として使用されているアルキル硫酸塩あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩による黄鉄鉱の浮遊性について黄銅鉱のそれと対比しながら検討した。

捕収剤としてアルキル硫酸塩あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩を添加すると黄鉄鉱の浮遊する pH 領域は高 pH 側に広がり、その傾向は炭化水素鎖の長い捕収剤ほど著るしいが、pH 8 以上では相当量の捕収剤の添加によっても浮遊しないこと、一方、黄銅鉱の自然浮遊性は試料の調整によってかなりの差があるが、いずれの試料に対してもこれら捕収剤を少量添加することによって pH 1 2 程度まで浮遊させ得ることを認め、ザンセートを用いたときよりも低 pH 領域で両鉱物の分離が可能であることを示唆した。また両鉱物に対してこれら捕収剤は、ある pH 以下では一定量吸着し、それより pH が高くなるにつれてその吸着量は減少すること、さらにこれら捕収剤の吸着量はその濃度の増加にともない直線的に増加するが、ある濃度以上で急激に吸着量が増加することを認め、これら捕収剤の吸着は固一液界面にヘミセルを生成するように行なわれるものと推察した。なお、このヘミセル生成濃度は炭素数の増加にしたがって低濃度に移行し、捕収剤のアルキル基の炭素数とヘミセル生成濃度の関係から CH_2 基当りの van der Waals 凝集自由エネルギーを求め、 1.3 kT の値を得た。この値は、溶液中におけるミセル生成のそれ、すなわち 1.0 kT とほぼ一致している。ヘミセル生成と浮遊性との関連性について

は、従来酸化鉱物に対して認められている現象とは異なり、これら硫化鉱物に対してはヘミミセルを生成させるに必要な捕収剤濃度以下においても浮遊性を著しく増加させることが出来ることを認め、これら捕収剤の作用は、両鉱物間の自然浮遊性の差を捕収剤の僅かな吸着により拡大することに主な特徴があることを推察した。

第5章 含黄鉄鉱々石の浮選分離について

第2章から第4章まで pH による黄鉄鉱の自然浮遊性ならびに捕収剤を用いたときの浮遊性の変化について、純粋な単一鉱物を試料として検討を行なって来たが、実際に、鉱石を処理する場合には純粋試料から得られた結果から予測されないような複雑な現象も起り得るので、本章において含黄鉄鉱々石として蛇田鉱山硫化鉱および花岡鉱山産黄鉄鉱を選び、これらの浮選分離について検討した。

その結果、蛇田鉱山産黄鉄鉱は自然 pH (4 付近) では多量のザンセート捕収剤を用いても、尾鉱 S 品位は 10 % 程度にしか下がらないが pH を低くすると黄鉄鉱の浮遊性は急激に増加し、尾鉱 S 品位が数 % 程度に下がり、pH 1 以下では捕収剤を添加しなくとも、起泡剤を添加するだけで、尾鉱 S 品位を数 % 以下に下げることが可能であることを認め、第2章に得られた結果が妥当であることを示した。

さらに、花岡鉱山黄鉄鉱の銅-鉄分離について、ザンセートあるいはアルキル硫酸塩を捕収剤として用いて検討を行ない、ザンセートを捕収剤とした場合には多量の水酸化カルシウムを用い、かなり高い pH にすることにより良好な分離が行なわれるが、一方、アルキル硫酸塩を捕収剤とした場合、ザンセートの場合よりも低い pH において、銅-鉄分離が可能であることを認め、その場合、アルキル硫酸塩の場合は、銅実収率ではザンセートの場合より若干劣るが、黄鉄鉱の浮遊性は低く、銅-鉄分離と云う点では、第3章、第4章から推測されたような両捕収剤の特徴ある結果が得られた。

第6章 結 論

本章は、硫化鉱物の優先浮選分離において常に問題視されている黄鉄鉱に対し、自然浮遊性ならびに 2, 3 の捕収剤を用いたときの浮遊性の変化を広い pH 範囲にわたって追求した前章までの結果を総括したものである。

謝

辞

本研究の遂行にあたり，終始懇篤な御指導をいただいた下飯坂潤三教授，有益なる御助言を賜った臼井進之助教授，油井敬夫教授，玉井康勝教授，末高治教授ならびに熱心な御討論を賜った松岡功助教授に深く感謝する次第である。

審 査 結 果 の 要 旨

黄鉄鉱浮選の基礎的研究は古くから行なわれているが、その多くは結晶性あるいは酸化現象等に注目したもので、浮選においてもっとも重要な因子と考えられている pH の広い範囲にわたり浮遊性の変化を追求した系統的研究はほとんど行なわれていない。

本論文は、黄鉄鉱の自然浮遊性あるいは二、三の捕収剤を用いた場合の浮遊性について pH との関連において研究した結果を述べたもので、全文 6 章よりなっている。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的とその内容を概説している。

第 2 章では、低 pH 溶液における黄鉄鉱の酸化現象と自然浮遊性との関係について検討した。低 pH 領域では黄鉄鉱は酸化されて単体イオウが生成し、かつその生成量は pH の低下とともに増加することを見出し、さらに、単体イオウの生成により黄鉄鉱表面が疎水性化され、自然浮遊性が増加し、pH 3 以下では特に捕収剤を添加しなくとも完全に浮遊することを認めた。

第 3 章では、捕収剤としてザンセートを用いた場合の黄鉄鉱の浮遊性について検討し、pH 調節剤として水酸化ナトリウムを使用したとき比較的高い pH まで黄鉄鉱が浮遊するが、水酸化カルシウムを使用したときは、浮遊する領域はより低い pH 側にせばまってくることを確認し、水酸化カルシウムの抑制作用は OH^- イオンによるザンセート吸着量の減少と相まって、 OH^- イオンを媒介とした黄鉄鉱表面への Ca^{2+} イオンの吸着による親水性化に主なる原因があると推論した。

第 4 章では、従来非硫化鉱物浮選の捕収剤として使用されているアルキル硫酸塩あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩による黄鉄鉱の浮遊性について黄銅鉱のそれと対比しながら検討し、ザンセートを用いたときよりも低い pH 領域で両鉱物の分離が可能であることを示唆した。両鉱物に対するこれら捕収剤の吸着は、本質的に差異はなく、捕収剤がある濃度以上では固液界面にヘミセルを生成するように行なわれることを認め、これら捕収剤の作用は両鉱物間の自然浮遊性の差をその吸着により拡大することに主なる特徴があることを明らかにした。

第 5 章では、黄鉄鉱を含む鉱石を浮選し、前章までに得られた成果が妥当であることを裏付けている。

第 6 章は結論である。

以上要するに、本論文は黄鉄鉱の pH による浮遊性の変化について詳細な検討を加え、硫化鉱物の優先浮選分離において常に問題視されている黄鉄鉱の浮選挙動に対し、新しい知見を与えたものであり、鉱物処理工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。